

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-124979

(43)Date of publication of application : 13.05.1997

(51)Int.Cl.

C09D 5/44
C09D163/00
C09D175/04

(21)Application number : 07-309921

(71)Applicant : SHINTO PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.1995

(72)Inventor : SAITO YASUHISA
NAKASHIO MASAOKI
KURIHARA AKIKO

(54) CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cationic electrodeposition coating composition which does not contain a highly toxic heavy metal such as lead, has rustproofness comparable to those of lead-containing coating materials now in use, and has excellent film performances in, e.g. curability, solvent resistance and mechanical properties.

SOLUTION: This coating composition contains phosphorus molybdate, a cationic amine-modified epoxy resin (base resin) obtained by reacting diglycidyl ether of a polyol, diglycidyl ether of a dihydric phenol, and a dihydric phenol to give an epoxy resin, reacting the epoxy resin with an amine to give an amine-modified epoxy resin and forming a cationic resin therefrom, and a blocked polyisocyanate (curing agent).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-124979

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int. CL ⁶	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/44	P R J		C 0 9 D 5/44	P R J
163/00	P J M		163/00	P J M
175/04	P H P		175/04	P H P

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-309921	(71) 出願人	000192844 神東塗料株式会社 兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月2日	(72) 発明者	斉藤 康久 兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号 神 東塗料株式会社内
		(72) 発明者	中道 雅昭 兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号 神 東塗料株式会社内
		(72) 発明者	栗原 晶子 兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号 神 東塗料株式会社内

(54) 【発明の名称】 カチオン性電着塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 鉛等毒性の高い重金属を含まず、現行の鉛含有塗料と同等の防錆性を有し、かつ硬化性、耐溶剤性、機械物性等において優れた塗膜性能を有する、カチオン性電着塗料組成物を提供する。

【構成】 (A) リンモリブデン酸塩と (B) ポリオールのジグリシジルエーテル、二価フェノールのジグリシジルエーテルおよび二価フェノールとを反応させて得られるエポキシ樹脂に、アミンを反応させて得られるアミン変性エポキシ樹脂をカチオン化した、カチオン性アミン変性エポキシ樹脂（基剤樹脂）と (C) ブロック化ポリイソシアネート（硬化剤）を含有するカチオン性電着塗料組成物。

(2)

特開平9-124979

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)りんモリブデン酸塩と(B)ポリオールジグリシジルエーテル、二価フェノールのジグリシジルエーテルおよび二価フェノールとを反応させて得られるエポキシ樹脂に、アミンを反応させて得られるアミン変性エポキシ樹脂をカチオン化した、カチオン性アミン変性エポキシ樹脂(基剤樹脂)と(C)ブロック化ポリイソシアネート(硬化剤)を含有するカチオン性電着塗料組成物。

【請求項2】 りんモリブデン酸塩がりんモリブデン酸アルミニウムである請求項1記載のカチオン性電着塗料組成物。

【請求項3】 りんモリブデン酸塩がりんモリブデン酸アルミニウムと酸化亜鉛の複合体である請求項1記載のカチオン性電着塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は防錆性に優れ、かつ硬化性、耐溶剤性、機械物性等で優れた塗膜性能を有する新規なカチオン性電着塗料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電着塗装は、自動車、電気器具等、鉄部構造を有する部材に対し、エアースプレー塗装や静電スプレー塗装と比較して、付き回り性に優れた環境汚染も少ないことから、プライマー塗装として広く実用化されるに至っているが、防錆性を一層向上させる目的で防錆顔料を添加することが行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】代表的な防錆顔料として鉛系顔料があるが、昨今の環境規制及び法規制の動向を勘察すれば、鉛系顔料を含有する塗料は好ましくない。従来から無毒性ないし低毒性の防錆顔料は、いくつかは開発されているものの、カチオン性電着塗料に使用した場合、いずれも鉛系顔料に比べて十分な防錆力が得られないという問題点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】このようなことから、本発明者は、鉛等毒性の高い重金属を含まず、かつ防錆性、硬化性、耐溶剤性、機械物性等において優れた塗膜性能を有するカチオン性電着塗料組成物を開発することを目的として鋭意検討した。その結果防錆顔料としてりんモリブデン酸塩を選び、これに組み合わせる基剤樹脂として、本発明に特定される基剤樹脂を用いたときに、はじめて前記目的が達成できることを見出した。

【0005】すなわち本発明は、(A)りんモリブデン酸塩と(B)ポリオールジグリシジルエーテル、二価フェノールのジグリシジルエーテルおよび二価フェノールとを反応させて得られるエポキシ樹脂に、アミンを反応させて得られるアミン変性エポキシ樹脂をカチオン化した、カチオン性アミン変性エポキシ樹脂(基剤樹脂)

と(C)ブロック化ポリイソシアネート(硬化剤)を含有するカチオン性電着塗料組成物である。

【0006】本発明における(A)りんモリブデン酸塩としては、りんモリブデン酸アルミニウム、りんモリブデン酸亜鉛、りんモリブデン酸カリウム、りんモリブデン酸ナトリウム、りんモリブデン酸カルシウム等が用いられ、特に好ましいのはりんモリブデン酸アルミニウムであるが、りんモリブデン酸アルミニウムを酸化亜鉛と乾式混合または湿式混合して複合化したものを用いることにより、さらに防錆性能を向上させることが可能である。市販品としては菊池色素工業(株)のPM-300、PM-308等を例示することができる。

【0007】また本発明における、(B)カチオン性アミン変性エポキシ樹脂(基剤樹脂)は、ポリオールジグリシジルエーテル、二価フェノールのジグリシジルエーテルおよび二価フェノールとを反応させて得られるエポキシ樹脂に、アミンを反応させて得られるアミン変性エポキシ樹脂をカチオン化した、カチオン性アミン変性エポキシ樹脂である。エポキシ樹脂のエポキシ当量としては400～5000が好ましく、特に好ましくは500～2000である。

【0008】上記ポリオールジグリシジルエーテルとしては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-シクロヘキサジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル等あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0009】また上記二価フェノールのジグリシジルエーテルとしては、レゾルシンジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンジグリシジルエーテル、1,1'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メタンジグリシジルエーテル、1,1'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンジグリシジルエーテル、4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル等あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0010】また上記二価フェノールとしては、レゾルシン、ハイドロキノン、ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、1,1'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、1,1'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

(3)

特開平9-124979

3

【0011】またアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、モノエタノールアミン、*n*-プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、*N*-メチルエタノールアミン、*N*-エチルエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン等あるいはこれらの混合物を挙げることができ、また1級アミノ基をあらかじめケトン

【0012】ポリオールジグリシジルエーテルと二価フェノールのジグリシジルエーテルと二価フェノールとの反応は、溶剤なしの溶融体中で行うことができるが小量の溶剤を添加した系で行うことも可能である。溶剤としてはエポキシ基と反応しない溶剤であれば特に限定されない。反応温度は、70～180℃が適当である。エポキシ樹脂にアミンを反応させるアミノ化は、溶剤中、または溶剤なしの溶融体中で行うことができ、反応温度は40～150℃が適当である。

【0013】またアミン変性エポキシ樹脂のカチオン化の具体的な方法としては、アミノ基をプロトン酸で中和することにより行うことができ、特に好ましい酸としては、酢酸、乳酸、リン酸、プロピオン酸、クエン酸、リンゴ酸、スルファミン酸、等あるいはこれらの混合物がある。

【0014】また本発明における(C)ブロック化ポリイソシアネート(硬化剤)は、ポリイソシアネートとブロック剤との反応物であり、ポリイソシアネートとしては、芳香族あるいは脂肪族(脂環式を含む)のポリイソシアネートであり、例示すると、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネートおよびこれらの混合物、*p*-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3あるいは1,4-ビス-(イソシアネートメチル)-シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ビス-(イソシアネートメチル)-ノルボルナン、3あるいは4-イソシアネートメチル-1-メチルシクロヘキシルイソシアネート、*m*-あるいは*p*-キシリレンジイソシアネート、*m*-あるいは*p*-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、さらには上記イソシアネートのビュレット変性体あるいはイソシアネート変性体、あるいは上記イソシアネートのイソシアネート基の一部を、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチ

レングリコール、1,4-シクロヘキサジオール等の低分子ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリラクトンジオール等のオリゴマージオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオールで連結したポリイソシアネートあるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0015】ブロック剤としては、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、2-エチルヘキサノール等の脂肪族アルコール化合物、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル等のセロソルブ系化合物、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のカルビトール系化合物、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム化合物、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム化合物、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール系化合物、アセト酢酸エチルエステル、マロン酸ジエチルエステル等の活性メチレン基含有化合物を挙げることができる。

【0016】ポリイソシアネートとブロック剤との反応は、溶剤中あるいは溶剤なしの溶融体中で実施することができる。反応に使用する溶剤としては、ポリイソシアネートと反応しない溶剤、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素を例示することができる。反応温度については特に限定はないが、好ましくは30～150℃である。

【0017】本発明のカチオン性電着塗料組成物の

(A)りんモリブデン酸塩の含有量は特に限定はないが、好ましくは樹脂固形分100重量部に対して0.1～15重量部である。(B)カチオン性アミン変性エポキシ樹脂(基剤樹脂)と(C)ブロック化ポリイソシアネート(硬化剤)の含有割合は、固形分重量比で90～40/10～60であり、好ましくは85～40/15～60、より好ましくは、80～55/20～45である。また成分(B)の一部を、成分(B)以外の通常のアミン変性エポキシ樹脂をカチオン化した樹脂に代えて配合することもできるがその量は成分(B)に対して30重量%以下が好ましい。

【0018】本発明のカチオン性電着塗料組成物には、さらに必要に応じて通常の塗料添加物、例えば、チタンホワイト、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料、カオリン、タルク、珪酸アルミニウム、炭酸カルシウム、マイカ、クレイ、シリカ等の体質顔料、りん酸亜

(4)

特開平9-124979

5

5

鉛、りん酸鉄、りん酸アルミニウム、りん酸カルシウム、亜りん酸亜鉛、シアン化亜鉛、酸化亜鉛、トリボリン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸カルシウム、等の防錆顔料、消泡剤、ハジキ防止剤、水性溶剤あるいは硬化触媒等を含有することができる。またその他の樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ブタジエン系樹脂等を含有することができる。

【0019】本発明のカチオン性電着塗料組成物は、通常水に分散した状態で既知のカチオン電着塗料によって10 所望の基材表面に塗装することができる。具体的には塗料の固形分濃度は、好ましくは約5～40重量%さらに好ましくは15～25重量%、PHは5～8に調整し、浴温15～35℃、負荷電圧100～450Vの条件で被塗物を陰極として塗装することができる。塗装された*

*被塗物を水洗後、焼付炉中で100～200℃で10～30分間焼き付けて硬化塗膜を得ることができる。本発明のカチオン性電着塗料組成物から得られる塗膜膜厚には特に制限はないが、硬化塗膜において5～60μm、好ましくは10～40μmが適当である。

【0020】

【実施例】以下本発明を、アミン変性エポキシ樹脂（基剤樹脂）、ブロックイソシアネート（硬化剤）の製造例と、実施例、比較例により説明する。

【0021】製造例1（基剤樹脂B1の製造）

表1に示す原料を用い、下記に示す方法により本発明のアミン変性エポキシ樹脂を製造した。

【0022】

【表1】

原料	配合量	
	モル	重量部
(1) エポキシ当量300のポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル	1	600
(2) エポキシ当量187のビスフェノールAジグリシジルエーテル	3	1122
(3) ビスフェノールA	3	684
(4) プロピレングリコールモノメチルエーテル		1121
(5) ジエタノールアミン	2	210
合計		3737

【0023】

原料(1) 三洋化成社製 グリニールPP-300P

原料(2) 東都化成社製 エポトートYD-128

攪拌機、温度計、冷却管を備えた5リットル4ツ口フラスコに、原料(1)(2)、(3)を仕込み、攪拌、加熱を行って150℃まで昇温した。150℃で6時間保持した後、原料(4)を徐々に投入し80℃まで冷却した。次いで原料(5)を投入し100℃まで昇温した。100℃で2時間保持した後、80℃まで冷却して取り出した。得られたアミン変性エポキシ樹脂B1は、固形

分70.1%であった。

【0024】製造例2（基剤樹脂B2の製造）

表2に示す原料を用い、下記に示す方法により本発明のアミン変性エポキシ樹脂を製造した。

【0025】

【表2】

(5)

特開平9-124979

7

8

原料	配合量	
	モル	重量部
(1) エポキシ当量150の1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル	2	600
(2) エポキシ当量187のビスフェノールAジグリシジルエーテル	2	748
(3) ビスフェノールA	3	684
(4) プロピレングリコールモノメチルエーテル		961
(5) ジエタノールアミン	2	210
合計		3203

【0026】

原料(1) ナガセ化成社製 デナコールEX-212
 原料(2) 東都化成社製 エポトートYD-128
 攪拌機、温度計、冷却管を備えた5リットル4ツ口フラスコに、原料(1)、(2)、(3)を仕込み、攪拌、加熱を行って150℃まで昇温した。150℃で6時間保持した後、原料(4)を徐々に投入し80℃まで冷却した。次いで原料(5)を投入し100℃まで昇温した。100℃で2時間保持した後、80℃まで冷却して*

20%取り出した。得られたアミン変性エポキシ樹脂B2は、固形分69.9%であった。

【0027】製造例3(比較のためのアミン変性エポキシ樹脂B3の製造)

表3に示す原料を用い、下記に示す方法により比較のアミン変性エポキシ樹脂を製造した。

【0028】

【表3】

原料	配合量	
	モル	重量部
(1) エポキシ当量187のビスフェノールAジグリシジルエーテル	2	748
(2) エポキシ当量475のビスフェノールAジグリシジルエーテル	2	1900
(3) プロピレングリコールモノメチルエーテル		1392
(4) ジエチルアミノプロピルアミン	3	390
(5) ジエタノールアミン	2	210
合計		4640

【0029】

原料(1) 東都化成社製 エポトートYD-128
 原料(2) 東都化成社製 エポトートYD-011

攪拌機、温度計、冷却管を備えた5リットル4ツ口フラスコに、原料(1)、(2)、(3)を仕込み、攪拌、加熱を行って100℃まで昇温した。100℃で1時間

(6)

特開平9-124979

9

10

保持した後、80℃まで冷却した。次いで原料(4)、(5)を投入し100℃まで昇温した。100℃で2時間保持した後、80℃まで冷却して取り出した。得られたアミン変性エポキシ樹脂B3は、固形分70.1%であった。

*【0030】製造例4(硬化剤Cの製造)
表4に示す原料を用い、下記に示す方法によりブロックイソシアネートを製造した。
【0031】
*【表4】

原料	配合量	
	モル	重量部
(1) ポリメチレンポリフェニルイソシアネート	6	840
(2) イソホロン		235
(3) トルエン		110
(4) ε-カプロラクタム	3	339
(5) ブチルセロソルブ	4.24	500
合計		2024

【0032】

原料(1) 日本ポリウレタン社製
攪拌機、温度計、冷却管を備えた3リットル4ツ口フラスコに、原料(2)、(3)、(4)を仕込み、攪拌、加熱を行って45℃まで昇温し30分保持した。その後フラスコ内温度を45℃に保ちながら原料(1)を1時間かけて仕込み、40～50℃で3時間反応させた。次いで同温度を保持して原料(5)を1時間かけて滴下し、滴下後100℃まで昇温し100℃で2時間保持し

ミリオネートMR-400
た後、80℃まで冷却して取り出した。得られたブロックイソシアネートCは、固形分75.0%であった。
【0033】実施例1、2、3、比較例1、2、3
表5に示す配合で電着塗料を作製し、性能評価を行った。
【0034】
【表5】

(7)

特開平9-124979

11

12

カチオン電着塗料の製造および塗膜評価 (原料配合組成は成膜物を示す)

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
無機顔料B1	455	—	455	—	—	—
無機顔料B2	—	455	—	—	—	—
無機顔料B3	85.7	85.7	85.7	54.1	54.1	54.1
酸化剤C	232	232	232	232	232	232
フェノキシプロパノール	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
午酢	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
塩イオン水	2886	2886	2886	2886	2886	2886
カーボンブラック	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
酸化チタン	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
カオリン	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
ジブチルアミン	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
L.P.ボウセイ PM-508	18.0	18.0	—	—	18.0	—
L.P.ボウセイ PM-108	—	—	18.0	—	—	18.0
Bals-S	—	—	—	18.0	—	—
合計	3894	3894	3894	3894	3894	3894
電着外観	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○
耐衝撃性 (cm)	40	35	40	30	35	35
エリクセン (mm)	7	6	7	6	6	5
耐塩水噴霧試験 (mm)	1.9	1.8	2.0	2.0	4.6	5.0

L.P.ボウセイ：東洋塗料社製 99747975000/酸化亜鉛系系防錆顔料
Bals-S：水沢化学社製 塩基性クイック

【0035】試験板の作製方法

上記で得られた電着塗料液を用いてカーボン電極を陽極とし、りん酸亜鉛処理板（日本テストパネル社製、Bt3004、0.8×70×150mm）を陰極とし、焼き付け後の膜厚が20μmとなる条件で電着塗装を行い、175℃で25分間焼き付けを行った。塗膜性能評価の結果を表5に示す。

評価方法

- (1) 外観 目視で判定しワキ、ブツ等が認められないものを○と判定する。
- (2) 耐溶剤性 塗膜をエタノール/アセトン重量比が1/1の混合液で溶剤拭きを行う。
- ：10回連続で塗膜に変化なし
- ×：10回以内に塗膜が一部溶解する

(3) 耐衝撃性 Dupont式 1/2インチ1kgでの落下距離 (cm)

(4) エリクセン 塗膜を変形させた時の剥がれが生ずるまでの距離 (mm)

(5) 耐塩水噴霧性 JIS-Z-2731に準じて行った。電着塗装面に素地に達するまでをカッターナイフで入れ、1000時間後の腐蝕を評価する。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、鉛等毒性の高い重金属を含まず、現行の鉛含有塗料と同等の防錆性を有し、かつ硬化性、耐溶剤性、機械物性等において優れた塗膜性能を有する、カチオン性電着塗料組成物を提供することができる。